

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **05203798 A**(43) Date of publication of application: **10.08.93**

(51) Int. Cl.

G21K 1/06(21) Application number: **04010254**(22) Date of filing: **23.01.92**(71) Applicant: **NIPPON TELEGR & TELEPH
CORP <NTT>**(72) Inventor: **TAKENAKA HISATAKA
KAWAMURA TOMOAKI
ISHII YOSHIICHI****(54) MULTI-LAYERED FILM SPECTROSCOPIC
REFLECTING MIRROR**

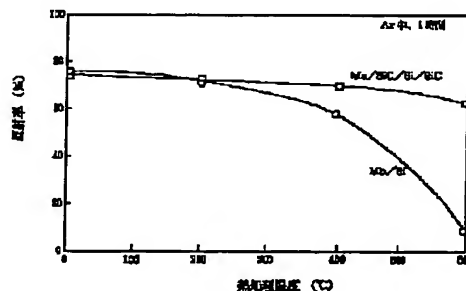
required, C content of the intermediate layer can be increased much more.

(57) Abstract

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio

PURPOSE: To improve heat resistivity of a multi-layered film by using a chemical compound intermediate layer consisting of Si and C, between a heavy element layer and a light element layer.

CONSTITUTION: When, in a multi-layered film where a material of which melting point is higher than of Si, is used as a heavy element layer, and also Si is used as a light element layer, an Si-C compound intermediate layer which is a chemical compound of Si and C, is used between the heavy element layer and the light element layer, mutual dispersion of metals in the multi-layered film and Si is well suppressed and thereby heat resistivity of the multi-layered film is much improved. Furthermore, when comparing reflectivities of a metal/Si multi-layered film and a metal/Si multi-layered film using the Si-C compound intermediate layer, very little decrement of X-ray or soft X-ray reflectivity caused by existence of the intermediate layer in which C is mixed with Si to some specific ratio, is just observed. Also, in case that especially high reflectivity is not required but very little aging effect is solely



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-203798

(43) 公開日 平成5年(1993)8月10日

(51) IntCl.⁵

G 2 1 K 1/06

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

C 8805-2G

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平4-10254

(22) 出願日 平成4年(1992)1月23日

(71) 出願人 000004226

日本電信電話株式会社

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号

(72) 発明者 竹中 久貴

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 川村 朋晃

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

(72) 発明者 石井 芳一

東京都千代田区内幸町一丁目1番6号 日

本電信電話株式会社内

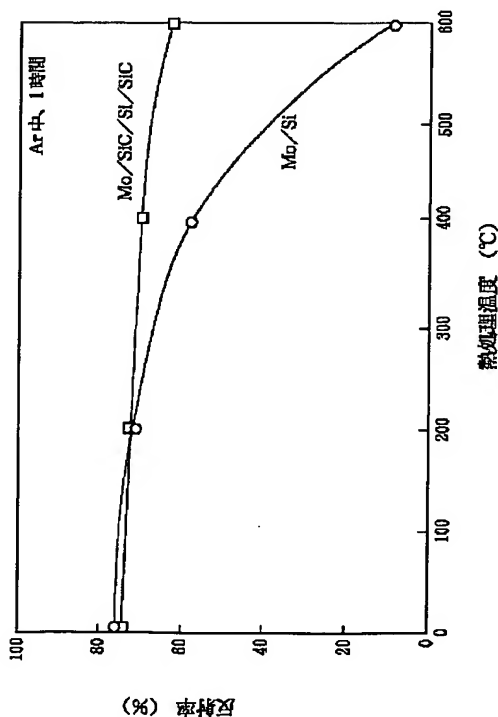
(74) 代理人 弁理士 若林 忠

(54) 【発明の名称】 多層膜分光反射鏡

(57) 【要約】

【構成】 プラッグ回折効果を有する多層膜分光素子の金属からなる重元素層とSiからなる軽元素層との間にSiとCからなる化合物中間層を使用したことを特徴とする多層膜分光反射鏡。

【効果】 本発明の多層膜は、中間層の無い金属/Siを用いた多層膜に比較して耐熱性が向上している。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 ブラッグ回折効果を有する多層膜分光素子の重元素層と軽元素層との間にSiとCからなる化合物中間層を使用したことを特徴とする多層膜分光反射鏡。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、半導体材料などの各種の材料の化学状態、化学組成、不純物濃度、中でも軽元素を高感度で分析する装置に必要な軟X線を選択する分光素子や、微細加工、X線顕微鏡、X線望遠鏡などに必要なX線分光反射鏡に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 等間隔に原子面が並んだり、重元素層と軽元素層がそれぞれ一定の厚みで交互に並んでいるような物質や材料にX線が入射すると各原子や各層でX線が散乱する。ある特定の角度方向ではこれら散乱したX線が干渉し強めあう結果、その角度方向に強いX線が出射する現象、いわゆるブラッグ回折が観察される。

【0003】 現在、単色、準単色の軟X線やX線を選択するために、このようなブラッグ回折効果を有する分光素子が用いられているが、中でも重元素層と軽元素層が交互に一定の厚みで形成された多層膜が使用されるようになってきた。多層膜はシリコンや石英などの基板の上に、一般には軽元素層と重元素層をそれぞれ一定の厚みで規則正しく積層させて形成されており、このような多層膜は特に軟X線波長領域で回折格子や結晶に比べてX線の反射率が高いという利点を有している。例えば波長が約13nm程度では重元素層にMoやRuを使用し、軽元素層にSiを使用した、Mo/Si、Ru/Siは、50~60%という高い反射率が得られることから上記分光素子への適用が検討されつつあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、例えばMo/Si多層膜やRu/Si多層膜においては、Moの融点が約2600℃、Ruの融点が約2300℃あるのに対し、Siの融点が1410℃と低いために、数1000℃のレベルでMo/Si多層膜やRu/Si多層膜の構造が乱れ始める。例えばMo/Si多層膜をAr雰囲気中で1時間熱処理した場合のX線反射率は、200℃1時間の熱処理ではほとんど変化しないが、400℃程度の温度を越えると多層膜の積層構造が原子の拡散などによって乱れ、この影響でX線反射率は急激に低下する。この事実を反映して、高強度のX線や軟X線がこの多層膜に照射されると照射部の温度が上昇するため、この部分の積層構造が乱れ、この影響で反射率が低下する。反射率が低下すると、分析応用の場合には変化しただけ精度や確度が悪くなり、また、X線リソグラフィなどに適用された場合は、レジストを適正時間露光することが困難になる。更には、多層膜そのものの寿命が短

いなどの様々の問題を有していた。

【0005】 本発明は、上述の問題を解決するために提案されたもので、その目的は、軽元素層にSiを用いた多層膜のX線反射率を同程度に維持したまま耐熱性の向上された多層膜分光反射鏡を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意検討した結果、重元素層と軽元素層との間にSiとCの化合物からなる中間層を使用することにより上記の問題が解消されることを見出した。すなわち本発明は、ブラッグ回折効果を有する多層膜分光素子の重元素層と軽元素層との間にSiとCからなる化合物中間層を使用したことを特徴とする多層膜分光反射鏡を要旨とするものである。

【0007】

【作用】 Siの融点は1410℃程度であるが、これにCを約2%以上化合させると融点は図1に示すように上昇していく。即ち、重元素層にSiよりも融点の高い材料を用い、かつ、軽元素層にSiを用いた多層膜において、重元素層と軽元素層との間にSiに約2%以上Cを化合させたSi-C化合物中間層を用いると多層膜の重元素の金属とSiの拡散が抑制され、多層膜の耐熱性が向上されることになる。しかも金属/Si多層膜とSi-C化合物中間層を用いた金属/Si多層膜の反射率を比較した場合、一般にSiにCが10%程度まで入った中間層が存在することによるX線反射率や軟X線反射率の低下は少ない。また、特に高い反射率を必要とせず、経時変化の少なさを求める場合、中間層のC含有量が更に増加してもかまわない。このため、中間層にこのような材料を用い、かつ、重元素層に融点がSiよりも高い材料を用いた多層膜を、(1) X線・軟X線を利用した各種分析に適用させた場合、多層膜の耐熱性が軽元素層にSiを用いた多層膜よりも向上するため、反射率の変化が少なくなり、精度や確度が向上する。(2) X線リソグラフィに適用させた場合、中間層の無い金属/Siを用いた多層膜よりも(1)と同様の理由で反射率の変化が少なくなり、適正露光時間を正確に決められるようになる。(3) 更に多層膜自身の寿命が延びるなどの効果を有することとなる。

【0008】

【実施例】 次に本発明の代表的な実施例について説明する。

【0009】 実施例1

スパッタリング法により重元素層としてMoを用い、軽元素層にSiを用いたMo/Si多層膜を作製した。また中間層にSiCを使用した多層膜を作製した。Mo/Siの周期長は約67Å、重元素層と軽元素層の層厚の比率は2:3、重元素層と軽元素層のペアの数を30とした。中間層にSiCを使用したMo/Si多層膜の周期長は約67Å、重元素層と軽元素層の層厚の比率は

2:3、中間層の厚みは約3Å、ペア層数は30とした。これらの多層膜をAr雰囲気中、種々の温度で1時間熱処理した。そのときのX線(1.54Å)反射率の変化を測定した。反射率と熱処理温度との関係を図2に示す。高温での熱処理でも中間層にSiCを使用したMo/Si多層膜はMo/Si多層膜に比べ反射率の低下がはるかに少なく、耐熱性に優れていることが確認された。波長13nmでの反射率はMo/Si多層膜で56%、中間層にSiCを使用したMo/Si多層膜で53%であった。熱処理後はMo/Si多層膜では反射率は6%まで減少したが、中間層にSiCを使用したMo/Si多層膜では反射率46%と高い値を維持していた。

【0010】実施例2

実施例1と同様に、重元素層としてMo, Ru, Rh, Reを用い、軽元素層にSi、中間層に $Si_{100-x}C_x$ を使用して多層膜を作製した。中間層の無い多層膜の周期長はいずれも約70Å、重元素層と軽元素層の層厚の比率は2:3、重元素層と軽元素層のペアの数は30とした。中間層に $Si_{100-x}C_x$ を使用した多層膜の周期長はいずれも約70Å、重元素層と軽元素層の層厚の比率は2:3、ペア層数は30とした。中間層の組成xの値を2から99までの間で変化させた。中間層の厚みは約3Åとした。これらの多層膜をAr雰囲気中、600℃で1時間熱処理した。そのときのX線(1.54Å)反射率の熱処理前後の変化を測定した。図3に熱処理後の反射率/熱処理前の反射率と組成との関係を示す。反射率の変化が少ない程耐熱性に優れていることを示す。高温での熱処理においても $Si_{100-x}C_x$ 中間層を使用した多層膜は中間層の無い多層膜に比べ反射率の低下は少なく耐熱性に優れることが確認された。

【0011】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の中間層にSiとCからなる化合物を使用した多層膜は、中間層の無い金属/Siを用いた多層膜に比較して耐熱性が向上している。このため、このような多層膜を(1)X線・軟X線を利用した各種分析に適用させた場合、多層膜の耐熱性が中間層なしで軽元素層にSiを用いた多層膜よりも向上するため、耐熱性の向上から反射率の変化が少なくなり、精度や確度が向上する。(2)X線リソグラフィに適用させた場合、中間層の無い軽元素層にSiを用いた多層膜よりも(1)と同様の理由で反射率の変化が少なくなり、適正露光時間を正確に決められるようになる。(3)更に多層膜自身の寿命が延びるなどの効果を有することとなる。上記の実施例ではSiとCの化合物を中間層として使用した例を述べたが、これらに他の元素を加えて融点が更に向上する場合、即ち、Si-C-他元素の化合物を中間層に適用しても効果があること、また、重元素層に実施例以外の元素や化合物でSiより融点の高い材料を使用した場合にも効果があることは言うまでもない。さらに中間層中のC濃度は必ずしも一定である必要は無く、例えば軽元素層側より重元素層側に向って増加するように濃度勾配を持たせても良く、また、軽元素側、重元素側でC濃度が減少していても増加していても良い。

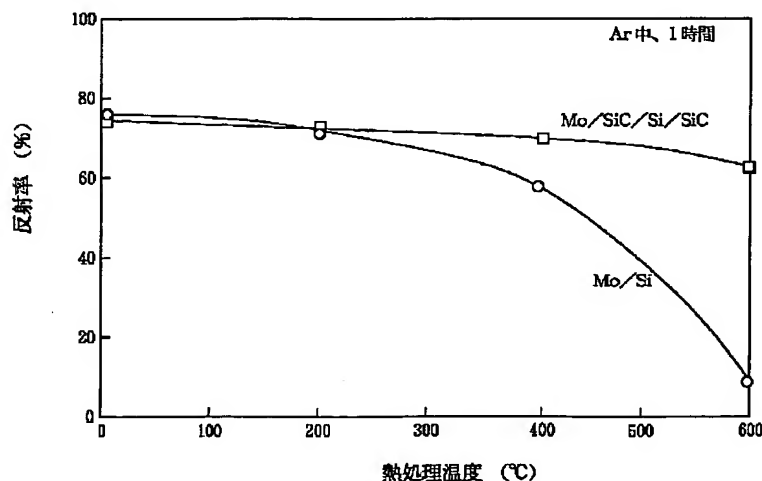
【図面の簡単な説明】

【図1】SiとC、及びこれらの化合物の融点を示した図である。

【図2】Mo/Si多層膜とSiCを中間層としたMo/Si多層膜のX線反射率と熱処理温度の関係を示した図である。

30 【図3】各種多層膜の熱処理後の反射率/熱処理前の反射率と中間層のC濃度との関係を示した図である。

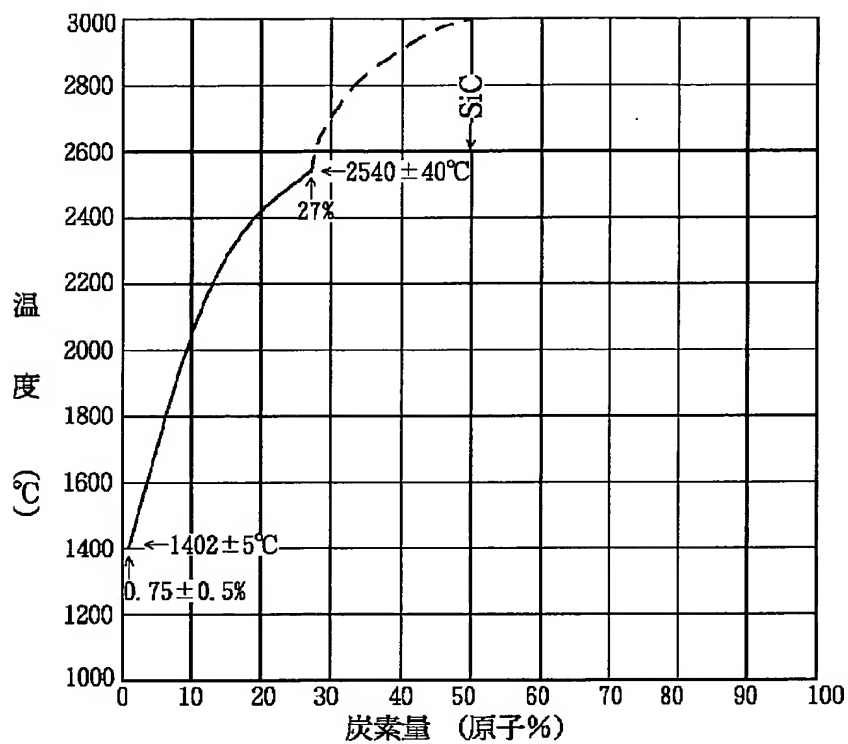
【図2】



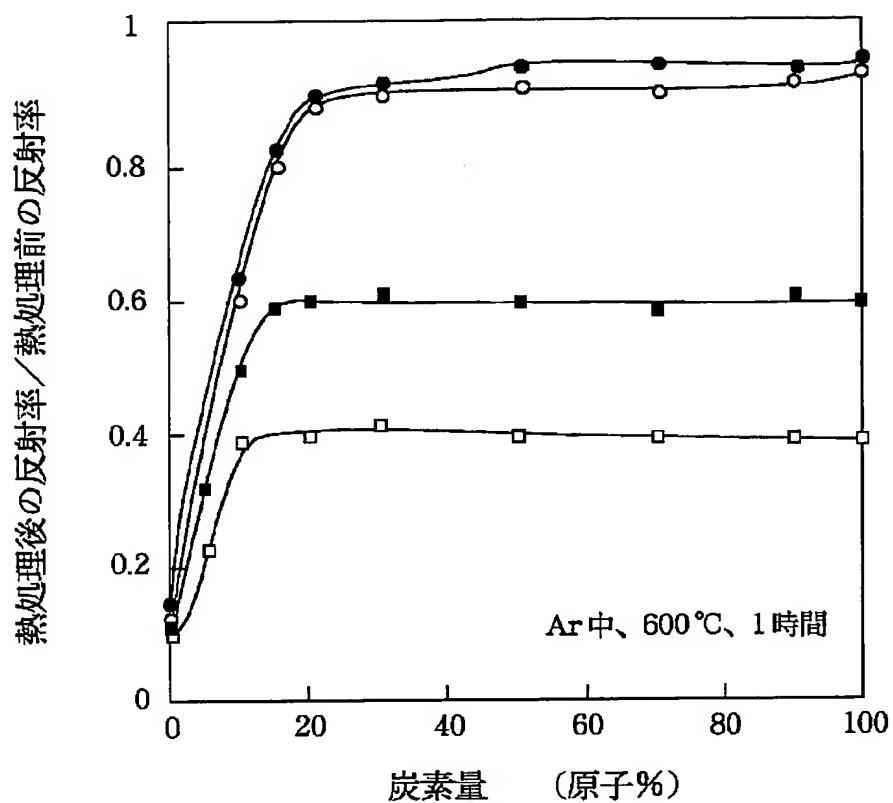
(4)

特開平5-203798

【図1】



【図3】

● Re/Si_{100-x}C_x/Si/Si_{100-x}C_x○ Mo/Si_{100-x}C_x/Si/Si_{100-x}C_x■ Ru/Si_{100-x}C_x/Si/Si_{100-x}C_x□ Rh/Si_{100-x}C_x/Si/Si_{100-x}C_x